Ueber die

Einwirkung des Sulfurylchlorid

auf einige Imidverbindungen

(Piperidin, Carbazol, Succinimid), speciell über das Sulfopiperidid.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Fr. Framm

aus Wismar.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1895.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

Seinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Töhl.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0021

Einleitung.

Der Dihydroxylschwefelsäure entsprechen zwei Chloride: das Sulfurylhydroxylchlorid (Schwefelsäurechlorhydrin)

$$SO_2<^{OH}_{Cl}$$

und das Sulfurylchlorid

$$SO_2<^{Cl}_{Cl}$$

Flüssigkeiten, die sich beide durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen.

Das Sulfurylchlorid wurde zuerst von Regnault[1] durch directe Addition von Schwefligsäureanhydrid und Chlor unter Einwirkung des Sonnenlichts dargestellt. Eine Vereinigung der beiden Gase im zerstreuten Tageslicht oder im Dunkeln soll nicht stattfinden. Leichter noch gelang ihm die Addition, wenn er auf ein Gemisch von Aethylen und Schwefligsäureanhydrid Chlor (wieder im Sonnenlicht) einwirken liess. Da sich jedoch in diesem Falle neben dem Sulfurylchlorid gleichzeitig Aethylenchlorid bildete, so war die Trennung dieser beiden Flüssigkeiten wegen der nur um wenige Grade differirenden Siedepunkte nach seiner Angabe mit Schwierigkeiten verbunden.

[1] Ann. chim. phys. 69, 170. J. pr. Chem. 18, 93; 19, 243.

Zwei neue Methoden zur Darstellung des Sulfurylchlorids gab Melsens[1] an. Er erhielt dasselbe im einen Falle leicht und ohne Mitwirkung des Sonnenlichts durch Einleiten der beiden Gase in Eisessig. Das Additionsproduct reinigte er durch fractionirte Destillation vom Eisessig und den Chloressigsäuren. Auf dem zweiten Wege führte er die Vereinigung der beiden Gase dadurch herbei, dass er Schwefeldioxyd über frisch ausgeglühte und mit Chlor gesättigte Kohle leitete.

Nach Williamson[2] und Schiff sollte sich das Sulfurylchlorid ferner aus PCl_5 und SO_3 bilden, entsprechend den Gleichungen:

I. $SO_3 + PCl_5 = SO_2Cl_2 + POCl_3$.

II. $SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$,

eine Angabe, welche den Thatsachen nicht entsprach, denn Michaelis[3] zeigte, dass nach diesem Vorgang nur Pyrosulfurylchlorid entstand.

Im Anschluss an die Untersuchungen von Williamson prüfte Gustavson[4] die Einwirkung eines anderen Chlorides, des Bortrichlorid, auf Schwefelsäureanhydrid. Nach der Gleichung:

$$2BCl_3 + 4SO_3 = 3SO_2Cl_2 + SO_3B_2O_3$$

erhielt er das Sulfurylchlorid durch achtstündiges Erhitzen der Agentien auf 120°. Siliciumtetrachlorid reagirte dagegen wieder im Sinne der Bildung von Pyrosulfurylchlorid.

Auch die Bildungsweise nach Carius[5], Sulfurylchlorid entstehe durch Einwirkung von PCl_5 oder $POCl_3$ auf $PbSO_4$ erwies sich, wie die von Williamson, als

[1] C. rend. 76, 92.

[2] Ann. chem. pharm. 92, 242; 102, 111.
Phil. Mag. 7, 365.

[3] Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Nat. 6, 233 und 292.

[4] Ber. 5, 332, a; 6, 10, a.

[5] Ann. chem. pharm. 106, 291.

unrichtig. $POCl_3$ reagirt in diesem Sinne überhaupt nicht mit Bleisulfat, während sich mit PCl_5 neben Cl, $PbCl_2$ und SO_2 noch etwas Thionylchlorid bildet. Die Reaction lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

I. $2PbSO_4 + 3PCl_5 = S_2O_5Cl_2 + 3POCl_3 + 2PbCl_2$.

II. $S_2O_5Cl_2 + PCl_5 = 2SO_2 + 4Cl + POCl_3$.

III. $SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$.

Nach A. Michaelis[1] und C. Mathias entsteht das Sulfurylchlorid neben Thionylchlorid durch allmähliche Zersetzung des Schwefeloxytetrachlorids nach der Gleichung:

$$S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2$$

Im Anschluss an die Beobachtung Williamsons[2], dass sich bei der fortgesetzten Destillation des Schwefelsäurechlorhydrin jedesmal unter Zersetzung eines kleinen Teiles der Chlorsulfosäure Sulfurylchlorid bilde, fanden A. Keil und P. Behrend[3] eine ebenso einfache wie glatte Darstellungsmethode. Ein 12- bis 14stündiges Erhitzen von Schwefelsäurechlorhydrin auf 170—180° lieferte ihnen in reichlicher Menge das Sulfurylchlorid:

$$2SO_2{<}^{OH}_{Cl} = SO_2{<}^{OH}_{OH} + SO_2{<}^{Cl}_{Cl},$$

welches durch Destillation leicht von der mitgebildeten Schwefelsäure zu trennen war.

Otto und Beckurts[4] halten jedoch den Verlauf letztgenannter Reaction nicht für so einfach, wie sie auch eine bedeutend geringere Ausbeute als die von Behrend angegebene erhielten. Sie erklären die Reaction, in deren Verlauf sie neben dem Sulfurylchlorid die Bildung von Chlor und Schwefeldioxyd constatirten, in folgender Weise: zunächst spaltet sich das Schwefelsäurechlorhydrin in Dithionsäure und Chlor, erstere zerfällt dann in SO_2 und H_2SO_4, und nur Chlor und Schwefeldioxyd vereinigen

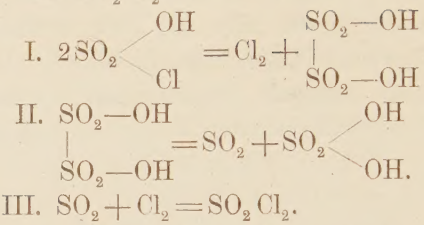
[1] Ber. 6, 1452.

[2] J. pr. Chem. 73, 73.

[3] Ber. 8, 1004.

[4] Ber. 11, 2058.

sich partiell zum SO_2Cl_2:



Schulze[1] suchte endlich die Vereinigung von SO_2 mit Cl bei Gegenwart von Campher oder Ameisensäure herbeizuführen, eine Methode, welche von Courant und Richter[2] als besonders geeignet für die praktische Darstellung des Sulfurylchlorid empfohlen wird.

Für die praktische Darstellung eignet sich ferner besonders, wie dies auch die Untersuchungen Clausnitzers[3] bestätigt haben, die Melsens'sche Methode, die Vereinigung der beiden Gase in Eisessig herbeizuführen, von deren Bequemlichkeit ich mich selbst überzeugt habe, indem ich genau nach den Angaben Eberhards[4] arbeitete.

Das Sulfurylchlorid bildet eine fast farblose, bewegliche, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,659 bei 20° C. Nach Behrend[5] beträgt dasselbe 1,661.

Der Siedepunkt liegt nach Behrend[5] bei 70°, nach Gustavson bei 70—71°, nach Ogier[6] bei 69,9°. Wesentlich weichen hiervon die Angaben Regnaults und Clausnitzers, nach welchen die Siedepunkte 77° bezw. 72—73° betragen, ab.

---

[1] J. pr. Chem. 23, 351.
Ber. 14, 989, 2225.

[2] Ber. 18, 3178.

[3] Ber. 11, 2010.

[4] Eberhard. Zur Kenntniss der Reactionen des Sulfurylchlorid. Inaug.-Dissert. Rostock 1894. pag. 8.

[5] Ber. 8, 1004.

[6] C. rend. 94, 82.
Ber. 15, 720 a.

Die Dampfdichte wurde von Regnault bei einer Temperatur von 96,5° bestimmt. Er fand die mit der Theorie [4,6633] fast übereinstimmende Zahl 4,665. Behrend[1] fand bei 108° dieselbe zu 4,751. Bestimmungen bei höheren Temperaturen führten K. Heumann und P. Köchlin[2] aus. Sie fanden:

I. im Anilindampf [t = 184° C.]

D = 4,50. Berechnet: 4,66.

II. im Schwefeldampf [t = 442° C.]

$\frac{D}{2} = 2{,}36$. Berechnet: 2,33.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass bei 184° die Dampfdichte noch eine normale ist, das Sulfurylchlorid also noch nicht dissociirt, dass dagegen bei 442° bereits eine völlige Spaltung des Moleküls eingetreten ist:

$$\underbrace{SO_2Cl_2}_{2\ \text{Vol.}} = \underbrace{SO_2 + Cl_2}_{4\ \text{Vol.}}$$

Die Bildungswärme aus den Elementen [S, O_2, Cl_2,] beträgt nach Thomson[3] 89780 Cal., nach Ogier[4] 82540 Cal. für den gasförmigen, 89600 Cal. für den flüssigen Zustand, diejenige aus SO_2 und Cl_2 ist gleich 18700 Cal.

Die specifische Wärme ist zwischen 15 und 63° von Ogier zu 0,233, die Verflüchtigungswärme zu 7060 Cal. bestimmt.

Aus der hohen Bildungswärme des Sulfurylchlorid bei der Bildung aus SO_2 und Cl_2 [18700 Cal.] wird man am besten die verhältnissmässig grosse Beständigkeit desselben erklären können. Denn nach Dubois[5] bleibt es noch bei 240°, nach Otto[6] noch bei 250° unzersetzt.

---

[1] J. pr. Chem. N. F. 15. 23.

[2] Ber. 16, 602.

[3] Ber. 16, 2613.

[4] C. rend. 94, 82.

[5] Bull. acad. Belg. 42, 126.

[6] Ber. 11, 2060.

Die Constitution des Sulfurylchlorid kann gemäss der Constitution der Schwefelsäure eine dreifache sein:

I. Cl—O—S—O—Cl.

II. Cl—S—O—O—Cl.

III.

von diesen ist die letzte nach den Reactionen die wahrscheinlichere. Dubois[1] allerdings nimmt die symmetrische Formel

Cl—O—S—O—Cl

an.

Einen directen Constitutionsbeweis führt Eberhard[2] in folgender Weise durch:

„Die Formel

Cl—O—S—O—Cl

ist deshalb unwahrscheinlich, weil in den Sulfosäuren und demgemäss auch in den Sulfochloriden der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden ist, und die Sulfochloride auch direct aus SO_2Cl_2 und den Kohlenwasserstoffen entstehen. Des weiteren ist auch die Formel

Cl—S—O—O—Cl

nicht annehmbar, weil aus SO_2Cl_2 und Kohlenwasserstoffen Sulfone entstehen, welche aus folgenden Gründen die symmetrische Constitution

besitzen.

Diese Sulfone entstehen nämlich durch Oxydation der Sulfide $S=R_2$, weiter resultirt derselbe Körper $C_6H_5SO_2C_6H_4Cl$, Schmelzpunkt 92°, ob man nun $C_6H_5-SO_2Cl$ auf C_6H_5Cl[3] einwirken lässt, oder ob man

[1] Bull. acad. Belg. 42, 126.

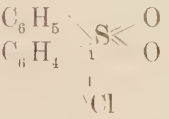
[2] Loc. cit. pag. 10.

[3] Es ist zu bemerken, dass bei der Einwirkung von $C_6H_5SO_2Cl$ auf C_6H_5Cl, wie bei allen bekannten ähnlichen Reactionen, wesentlich die para-Verbindung entsteht, auf welche es hier ankommt. Ber. 11, 2067.

diese Reaction mit

$$C_6H_4\!<\!\!\begin{matrix}(1)Cl\\(4)SO_2Cl\end{matrix}\text{ und }C_6H_6$$

vornimmt. In beiden Fällen war in den Sulfochloriden der Kohlenwasserstoffrest an Schwefel gebunden, folglich musste er dies auch in den entstehenden Sulfonen sein; da aber beide sich als identisch erweisen, so besitzen sie die Constitution:



Das Sulfurylchlorid hat demnach die Constitution:

Mit Wasser zersetzt sich das Sulfurylchlorid ruhig zu H_2SO_4 und HCl:

$$SO_2\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+2H_2O=SO_2\!<\!\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+2HCl,$$

mit wenig Wasser bildet es zunächst HCl und $SO_2(OH)Cl$:

$$SO_2\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+H_2O=SO_2\!<\!\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}+HCl,$$

mit PCl_3 entsteht Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid:

$$SO_2\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+PCl_3=SOCl_2+POCl_3,$$

mit PCl_5 zersetzt es sich in der Kälte langsam, in der Wärme schnell unter Bildung von Thionylchlorid, Chlor und Phosphoroxychlorid:

$$SO_2\!<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+PCl_5=SOCl_2+POCl_3+Cl_2.$$

Wie erwähnt, ist das Sulfurylchlorid ein ausgezeichnet reactionsfähiger Körper. Es vermag in doppelter Weise zu reagiren. Gemäss seiner Bildungsweise wirkt es entweder unter SO_2-Abspaltung chlorirend, bei einer Reihe anderer Reactionen wie ein Säurechlorid.

Als Chlorirungsmittel zerfällt es bei der Einwirkung auf Körper, die der Chlorirung zugänglich sind, in SO_2 und Cl_2, welches letztere in statu nascendi dann äusserst energisch wirkt.

Metalle werden in fein vertheiltem Zustande unter heftiger Reaction durch das Sulfurylchlorid in die Chloride übergeführt.

Heumann und Köchlin[1] erhielten bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Phosphor, Arsen und Antimon schon in der Kälte und unter lebhafter Reaction die Chloride, auf Zinn eine nur geringe Ausbeute an $SnCl_4$. Kohlenstoff und Schwefel wirkten auf das Sulfurylchlorid auch beim Siedepunkt des letzteren nicht ein, während z. B. $SO_2(OH)Cl$ von beiden glatt zersetzt wurde.

Durch mehrstündiges Erhitzen von Schwefelchlorür mit Sulfurylchlorid auf 250° stellte Ogier[2] das Schwefeloxychlorür, eine rothe Flüssigkeit von der Zusammensetzung S_2OCl_4 und dem Siedepunkt 60—61° dar.

Hierher gehört auch die Doppelverbindung des Selenoxychlorids mit Sulfurylchlorid

$$Cl.SO_2 — O — SeCl_3,$$

welche Clausnitzer[3] durch mehrstündiges Erhitzen der genannten Körper auf 170—180° erhielt.

Auf aromatische Körper wirkt das Sulfurylchlorid in den meisten bekannten Fällen chlorirend. Durch Erhitzen von Benzol mit SO_2Cl_2 auf 150° erhielt Dubois[4] das Monochlorbenzol, mit Phenol schon in der Kälte das Monochlorphenol. Anilin wird zu Trichloranilin[5], Dimethylanilin zu Dichlordimethylanilin[5], Acetanilid zu Mono- und Dichloracetanilid[5] chlorirt. Aus Resorcin erhielt

[1] Ber. 15, 1736.
[2] Ber. 15, 921.
[3] Ber. 11, 2010.
[4] Z. 1866, 705.
[5] Ber. 11, 149.

Reinhard[1] Mono-, Di- und Trichlorresorcin, aus Glycol das Glycolschwefelsäurechlorid $C_2H_4<^{OSO_2Cl}_{OH}$, Allihn[2] aus Acetessigester Mono- und Dichloracetessigester.

In seiner Abhandlung über die Reactionen des Sulfurylchlorid mit secundären Aminen constatirt R. Behrend[3] eine nur chlorirende Wirkung auf die Amine der aromatischen Reihe im Gegensatz zu den Aminbasen der Fettreihe. So erhielt er aus Diphenylamin nur Chlorirungsproducte. Selbst Tetrachlordiphenylamin, in welchem also die leicht beweglichen Wasserstoffatome bereits alle substituirt sind, ward noch weiter chlorirt.

Eingehend untersuchten in letzter Zeit Töhl[4] und Eberhard die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Sie erhielten aus Benzol Monochlorbenzol, aus Toluol je nach den Versuchsbedingungen Chlorirung im Kern: Mono- und Dichlortoluol, und Chlorirung in der Seitenkette: Benzylchlorid und Benzalchlorid. Metaxylol wurde im Sonnenlicht in der Seitenkette chlorirt zu:

m-Toluylchlorid $C_6H_4.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_2Cl$ und

m-Tolylenchlorid $C_6H_4.(\overset{1.3}{C}H_2Cl)_2$

im zerstreuten Licht fand Chlorirung im Kern statt zu Monochlor-m-Xylol $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{Cl}$. p-Xylol lieferte als einziges Product das Chlor-p-Xylol. Mesitylen wurde zu Mono- und Trichlormesitylen, Pseudocumol zu Chlorpseudocumol, Durol zu Mono- und Dichlordurol, Prehnitol in Dichlorprehnitol, Pentamethylbenzol zu Chlorpentamethylbenzol, Aethylbenzol zu p-Chloräthylbenzol, Iso-

[1] Ber. 10, 1525; 11, 1381.
[2] Ber. 11, 567.
[3] Annal. 222, 116--136; Ber. 17, 9, C.
[4] Ber. 26, 2940.

propylbenzol zu p-Chlorisopropylbenzol, Naphtalin zu α-Chlornaphtalin chlorirt. Auch die salzsauren Salze zweier Aminbasen, des Anilin und des p-Nitranilin, lieferten Chlorsubstitutionsproducte. Anilin das Trichloranilin, p-Nitranilin das Dichlornitranilin

$$C_6H_2 \begin{matrix} NH_2\ 1. \\ NO_2\ 4. \\ Cl_2\ 2.6. \end{matrix}$$

Weit geringer ist die Anzahl derjenigen Reactionen, in welchen das Sulfurylchlorid als Säurechlorid fungirt.

Mit Alkohol wirkt es in doppelter Weise. Bei überschüssigem Chlorid erhielt P. Behrend[1] den Aethylester der Chlorsulfosäure:

$$SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + C_2H_5.OH = SO_2<\begin{matrix}Cl\\O.C_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

bei überschüssigem Alkohol dagegen Schwefelsäureäthylester:

$$SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2C_2H_5.OH = SO_2<\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2HCl.$$

Wie schon erwähnt, verhält sich Sulfurylchlorid anders gegen Aminbasen der Fettreihe als gegen diejenigen der aromatischen Reihe. So stellte R. Behrend[2] aus den Aminen der Fettreihe substituirte Sulfamide dar analog der Bildung von Harnstoffen aus Carbonylchlorid und Aminen:

$$\text{I. } SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4NHR_2 = SO_2<\begin{matrix}NR_2\\NR_2\end{matrix} + 2HCl.NHR_2.$$

$$\text{II. } CO<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 4NHR_2 = CO<\begin{matrix}NR_2\\NR_2\end{matrix} + 2HCl.NHR_2.$$

Wandte er statt der freien Amine deren salzsaure Salze an, so wurde nur ein Chloratom durch den Amid-

[1] Ber. 9, 1334.
[2] Ber. 17, 9, C.
Annal. 222, 116—136.

rest ersetzt, und er erhielt substituirte Amidosulfurylchloride

$$SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+HCl.NHR_2=SO_2<\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix}+2HCl,$$

welche ihre Analoga in den von Michler[1] dargestellten Amidocarbonylchloriden $CO<\begin{matrix}NR_2\\Cl\end{matrix}$ finden.

Behrend erhielt so nach dem angegebenen Vorgang aus Dimethylamin Tetramethylsulfamid:

$$SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+4NH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}=SO_2\left(N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)_2+2HCl.NH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

aus salzsaurem Dimethylamin Dimethylamidosulfurylchlorid:

$$SO_2<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+HCl.NH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}=SO_2<\begin{matrix}Cl\\N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}+2HCl.$$

Als Säurechlorid reagirt das Sulfurylchlorid ferner bei der Bildung des Sulfamids

$$SO_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Regnault[2] erhielt beim Einleiten von trocknem Ammoniak-Gas in eine Lösung von Sulfurylchlorid in Aethylenchlorid das Sulfamid nach der Gleichung:

$$SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+4NH_3=SO_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}+2NH_4Cl.$$

Eine Trennung des Sulfamids von dem dabei entstehenden NH_4Cl, die ihm nicht gelang, fand später Traube[3]. Dieser stellte sowohl das Sulfamid, wie das Sulfimid dar im Sinne der Gleichungen:

$$\text{I. } SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+3NH_3=2NH_4Cl+SO_2>NH$$

$$\text{II. } SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}+4NH_3=2NH_4Cl+SO_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

[1] Ber. 8, 1664; 12, 1162.

[2] Ann. chim. phys. 69.
J. pr. chem. 18, 98.

[3] Ber. 25, 2472.

und trennte diese Körper von dem NH_4Cl durch Ueberführen derselben in die Silbersalze:

$$SO_2NAg \text{ bez. } SO_2\begin{matrix}NHAg\\NHAg\end{matrix}$$

Meute[1] untersuchte die Einwirkung von $SOCl_2$, SO_2Cl_2 und $S_2O_5Cl_2$ auf carbaminsaures Ammoniak. Er erhielt in allen Fällen statt des erhofften Sulfamids imidosulfosaures Ammoniak. Die Einwirkung des SO_2Cl_2 auf das carbaminsaure Ammoniak erklärt er in der Weise, dass primär Imidosulfurylchlorid entsteht, welches dann mit Wasser das imidosulfosaure Ammoniak bildet:

I.
$$\begin{matrix}SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\end{matrix} + 7NH_3 = \begin{matrix}SO_2\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}\\NH_2\end{matrix}\end{matrix} + 4NH_4Cl.$$

II.
$$\begin{matrix}SO_2\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}\\NH_2\end{matrix}\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}SO_2\begin{matrix}ONH_4\\NH\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}\\ONH_4\end{matrix}\end{matrix}$$

Während die aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie die oben erwähnten Beispiele zeigen, durch die Einwirkung von SO_2Cl_2 für sich allein nur chlorirt werden, fanden Töhl[2] und Eberhard, unabhängig von einer kurz vorher gemachten, dieselbe Thatsache constatirenden Beobachtung F. Witte's[3], dass ein Zusatz von Chloraluminium zu den mit SO_2Cl_2 versetzten Kohlenwasserstoffen die Reaction in dem der Säurechlorid-Natur des SO_2Cl_2 entsprechenden Sinne verlaufen lässt. Diese Reaction, welche von Witte nur am Benzol geprüft war, wurde von Töhl und Eberhard an einer Reihe

[1] Annal. 248, 262.
Ber. 22, 6, c.
[2] Loc. cit. Ber. 26, 2940.
[3] Pharmaceutical Record. New-York. Vol. X. N. 24.

von Kohlenwasserstoffen verfolgt, und erhielten sie auf diesem Wege nach dem Schema

$$C_mH_n + SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = HCl + SO_2\begin{matrix}Cl\\C_mH_{(n-1)}\end{matrix}$$

die Sulfochloride des Benzol, Toluol, m-Xylol, p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Aethylbenzol, Isopropylbenzol, Naphtalin.

Neben der Bildung dieser Sulfochloride wurde bei einigen dieser Kohlenwasserstoffe auch die Bildung von Sulfonen beobachtet. So lieferte das Benzol: Sulfobenzid, das p-Xylol: p-Xylolsulfon $\left[\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\1.4\end{matrix}\right]SO_2$, das Aethylbenzol: Aethylbenzolsulfon $\left(\begin{matrix}C_6H_4.C_2H_5\\1.1.\end{matrix}\right)_2SO_2$, das Isopropylbenzol: Isopropylbenzolsulfon.

Zum Schluss seien noch einige Reactionen erwähnt, bei denen das Sulfurylchlorid ein von dem bisher beschriebenen abweichendes Verhalten zeigt.

Hierher gehört die Fähigkeit des SO_2Cl_2, Mercaptane in Disulfide zu verwandeln. E. Courant[1] und V. v. Richter erhielten in der Absicht, durch Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Disulfide eine Dithioschwefelsäure

$$SO_2\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$$

resp. deren Salze oder Ester zu erhalten, aus Natriummercaptid sowie aus freiem Mercaptan in guter Ausbeute Aethyldisulfid:

I. $SO_2Cl_2 + 2C_2H_5SNa = (C_2H_5)_2S_2 + 2NaCl + SO_2$

II. $SO_2Cl_2 + 2C_2H_5SH = (C_2H_5)_2S_2 + 2HCl + SO_2$.

Aus Salzen organischer Säuren vermag das SO_2Cl_2 nach Heumann[2] und Köchlin die Chloride derselben zu erzeugen. Sie erhielten aus benzoesaurem Natron

[1] Ber. 18, 3178.

[2] Ber. 15, 1736.

neben Benzoesäureanhydrid so das Benzoylchlorid, eine Reaction, die in analoger Weise F. Witte[1] am essigsauren Natron beobachtete.

Mit Thiophen reagirt das Sulfurylchlorid nach Töhl[2] bei Gegenwart von Al_2Cl_6 unter Bildung von Dithienylderivaten, mit jodirten aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung der von Willgerodt zuerst dargestellten Jodidchloride

$$R.J.Cl_2.$$

Diese Reaction wurde von Töhl am β-Jod-Naphtalin, Jod-Benzol, p-Jod-Toluol, 1. 2. 3. Jod-m-Xylol, und Jod-Mesitylen geprüft. In den meisten Fällen wurde sie eingeleitet bez. beschleunigt durch Zusatz einiger Tropfen Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen Ausbeuten an Jodidchloriden waren besonders gute.

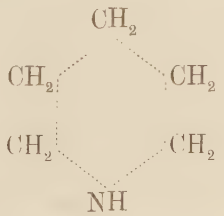
[1] Loc. cit.

[2] Ber. 26, 2945.

Experimenteller Theil.

I. Die Einwirkung des Sulfurylchlorid auf Piperidin.

Das von Cahours entdeckte und von ihm aus dem Piperin $C_5H_{10}N-C_{12}H_9O_3$, dem Alkaloïd des Pfeffers, zuerst dargestellte Piperidin ist eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit von strengem Geruch und stark basischen Eigenschaften. Gemäss seiner Verwandtschaft mit dem Pyridin C_5H_5N und seiner Bildungsweise aus Pentamethylendiamin muss ihm die ringförmige Constitution



zugeschrieben werden, und ist es also als eine secundäre Aminbase aufzufassen.

Nun wirkt nach den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen R. Behrends[1] das Sulfurylchlorid auf secundäre Aminbasen in verschiedener Weise ein. Die

[1] Anmal. 222, 116—136.
Ber. 17, Ref. 9.

secundären Amine der Fettreihe werden von ihm in substituirte Sulfamide verwandelt, während die aromatischen Amine, dieser Reaction nicht zugänglich, nur chlorirt werden.

In welchem Sinne das Piperidin mit Sulfurylchlorid reagiren würde, war ohne Weiteres nicht vorauszusehen, da es einerseits möglich erschien, dass es wegen seiner ringförmigen Constitution im Sinne der Amine der aromatischen Reihe reagiren würde, andererseits aber auch gemäss seiner von den normalen aromatischen Aminbasen abweichenden Structur eine anders verlaufende Reaction nicht unmöglich erschien. In der That reagirt das Piperidin mit SO_2Cl_2 in einer den secundären Aminen der Fettreihe analogen Weise. Nach der Bildungsgleichung:

$$4\,C_5H_{10}NH + SO_2Cl_2 = SO{<}\begin{matrix}N.C_5H_{10}\\N.C_5H_{10}\end{matrix} + 2\,C_5H_{10}NH.HCl$$

erhielt man das

Sulfopiperidid

$$SO_2{<}\begin{matrix}N.C_5H_{10}\\N.C_5H_{10}.\end{matrix}$$

Vorversuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigten eine äusserst energische Einwirkung des SO_2Cl_2 auf das Piperidin. Da bei diesen Versuchen die erhaltenen, anfangs völlig weissen Niederschläge sich schnell bräunten, so machte sich ein Verdünnungsmittel für die Reaction nothwendig, als welches mit Rücksicht auf das SO_2Cl_2 wiederholt über Natrium destillirter Aether gewählt wurde.

In eine durch Kältemischung gekühlte Lösung von 20 gr Piperidin (4 Mol.) in etwa dem 10fachen Volumen wasserfreien Aethers wurde unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 6 gr Sulfurylchlorid (1 Mol.) in viel Aether sehr langsam eingetragen. Der sofort ausfallende weisse Niederschlag besteht aus in Aether unlöslichem salzsauren Piperidin. Nach wiederholten Versuchen können diese Mengenverhältnisse als die geeignetsten empfohlen

werden, da bei Anwendung grösserer Mengen die etwa 50 % der Theorie betragende Ausbeute durch Nebenreactionen (Gelb- bis Braunfärbung der Lösung) nicht unwesentlich beeinträchtigt wird. Steigt die Temperatur beim Eintragen über 10—15 ° C., so tritt sofort Gelbfärbung ein, und war in wiederholten Fällen die Ausbeute dann eine kaum nennenswerthe.

Die nach beendeter Reaction erhaltene ätherische Lösung wurde nach einigem Stehen mit wenig Wasser geschüttelt, wodurch das salzsaure Piperidin in Lösung ging, dann abgehoben, aufs Neue mit reinem Wasser versetzt und so der Destillation auf dem Wasserbad unterworfen. Hierbei scheidet sich aus dem Wasser beim Verschwinden des letzten Aethers das Sulfopiperidid zum Theil in grossen glänzenden Blättern, zum Theil als bald erstarrendes Oel ab. Das Reactionsproduct ist bei vorsichtigem Arbeiten sofort schneeweiss. Zur Reinigung wurden die Krystalle mit Wasser gewaschen und mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene, in sehr grossen glänzend weissen Blättern krystallisirende Sulfopiperidid zeigte den Schmelzpunkt 93°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem schmilzt es, wobei eine geringe Menge in Lösung geht, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Das Sulfopiperidid zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus. Es ist ohne wesentliche Zersetzung für sich destillirbar. Der Siedepunkt beträgt 230 ° (uncorr.). Durch Kochen mit wässriger Natronlauge ebenso wie mit concentrirter Salzsäure wird es nicht verändert, dagegen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200 ° nach der Gleichung:

$$SO_2 < \begin{matrix} N C_5 H_{10} \\ N C_5 H_{10} \end{matrix} + 2 H_2 O = SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2 C_5 H_{10} NH$$

in Schwefelsäure und Piperidin ohne Bildung von Nebenproducten gespalten. Eine Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet für $SO_2 < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix}$	Gefunden:
C	51,72 %	51,36 %
H	8,62 %	9,03 %
N	12,07 %	12,07 %
S	13,79 %	13,56 %
O	13,80 %	—
	100,00 %	

Bei der Bildung des Sulfopiperidid konnte, was allerdings unwahrscheinlich war, der Piperidinkern durch Wasserstoffabspaltung in einen mehr oder weniger hydrirten Pyridinkern übergegangen sein, eine Thatsache, die sich allein durch die Analyse nicht erweisen liess. Um daher den directen Nachweis zu führen, dass in dem erhaltenen Sulfopiperidid die Piperidinkerne unverändert geblieben waren, wurden etwa 5 gr desselben im Einschmelzrohr der Spaltung mittels Salzsäure unterworfen. Die so erhaltene Lösung musste enthalten Schwefelsäure neben den salzsauren und schwefelsauren Salzen des Piperidin. Nach einer qualitativen Prüfung auf Schwefelsäure, welche die Anwesenheit derselben in reichlicher Menge ergab, mithin bewies, dass die Spaltung wirklich erfolgt sei, wurde zum Nachweis des Piperidins die Lösung mit Na OH übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat wurde in einer mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufgefangen, eingedampft und das so erhaltene salzsaure Piperidin in das wohl charakterisirbare Benzoylpiperidin übergeführt. Zu diesem Zweck wurde genau nach der Vorschrift Schottens[1] gearbeitet, welcher das Benzoylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge gemäss der Gleichung:

$$C_5H_{10}NH.HCl + 2\,NaOH + C_6H_5.COCl$$
$$= C_5H_{10}N.C_6H_5CO + 2\,NaCl + 2\,H_2O$$

erhielt.

[1] Ber. 17, 25, 45.
21, 2238.

Eine wässrige Lösung des oben erhaltenen salzsauren Piperidin (1 Mol.) + 2 Mol. NaOH wurden mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung, aus welcher sich sofort das Benzoylpiperidin als Oel abschied, wurde mit Aether geschüttelt und der Aether zur Entfernung etwa gebildeter Benzoesäure und unangegriffenen Piperidins je zweimal mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure gewaschen. Der dann mit reinem Wasser nochmals gewaschene Aether wurde filtrirt und über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb das Benzoylpiperidin als ein zähflüssiger, klarer Syrup, der, wie auch Schotten angiebt, erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Productes stimmte mit dem des von Cahours beschriebenen Benzoyl-Piperidin überein.

Die Einwirkung von Brom auf das Sulfopiperidid

ist nach den Versuchsbedingungen eine sehr verschiedene.

Untersucht wurde die Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes, sowie von Brom und Bromdampf auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid. Im ersten Falle ist die Einwirkung eine rein substituirende, während bei Gegenwart von Wasser neben der substituirenden auch eine oxydirende Wirkung des Brom constatirt werden konnte.

Es gelang nicht, alle bei der Einwirkung von Brom auf Sulfopiperidid erhaltenen Körper zu identificiren, da sie zum Theil in sehr geringen Ausbeuten erhalten wurden. Die verschiedenen Reactionsproducte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

A. Einwirkung von Brom auf in Eissessig gelöstes Sulfopiperidid.

	Schmelzpunkt	Qualitat. Prüfung auf Schwefel	Bemerk.
I. Tetrabromsulfopiperidid	203—204°	S.	

B. Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid.

	Schmelzpunkt	Qualitat. Prüfung auf Schwefel	Bemerk.
I. Tetrabromsulfopiperidid	203—204°	S.	
II. Nadeln v. Schmelzpunkt	147°	S.	enthält N.
III. Nadeln v. Schmelzpunkt	149—151°	—	enthält keinen Stickstoff
IV. Körper v. Schmelzpunkt	227°	—	

C. Einwirkung von Bromdampf auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid.

	Schmelzpunkt	Qualitat. Prüfung auf Schwefel	Bemerk.
I. Tetrabromsulfopiperidon	162°	S.	
II. Dibromsulfopiperidon?	133°	S.	

A. Die Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöstes Sulfopiperidid

lieferte als einziges Reactionsproduct das

Tetrabromsulfopiperidid.

$$SO_2 < \begin{matrix} N \cdot C_5 H_8 Br_2 \\ N \cdot C_5 H_8 Br_2 \end{matrix}$$

Etwa 20 gr des Sulfopiperidid wurden in Eisessig gelöst und Brom im Ueberschuss hinzugefügt. Nach 6—8-stündigem Erwärmen, zunächst im Wasserbad, dann über kleiner Flamme im Sandbad, wobei für Ersatz des verdampfenden Broms gesorgt wurde, hatten sich am Boden des Kölbchens in reichlicher Menge ziemlich grosse derbe Krystalle abgesetzt. Dieselben wurden mit Eisessig, in welchem sie sehr schwer löslich waren, gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so das Tetrabromsulfopiperidid

in derben, glasglänzenden kleinen Krystallen, die bei 203—204° unter Bräunung und starker Zersetzung schmelzen.

Es ist schwer in Eisessig löslich, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Eine Analyse ergab folgende Resultate:

0,2593 gr Substanz gaben 0,1062 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0146 gr S.

0,1455 gr Substanz gaben 0,1991 gr Ag Br, entsprechend 0,0847 gr Br.

0,1856 gr Substanz gaben { 0,1494 gr CO_2, 0,04074 gr C. { 0,0518 gr H_2O, 0,00575 gr H.

0,4184 gr Substanz gaben bei 753 mm B und 11° C. 19,2 cc feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $SO_2 < N.C_5H_8Br_2 / N.C_5H_8Br_2$	Gefunden:
S	5,83 %	5,63 %
Br	58,39 %	58,21 %
C	21,90 %	21,95 %
H	2,92 %	3,10 %
N	5,10 %	5,42 %
O	5,86 %	
	100,00 %	

B. Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid.

Bromirt man das Sulfopiperidid statt in Eisessig in Wasser, so erhält man auch das Tetrabromsulfopiperidid, doch war in diesem Falle die Ausbeute, auch bei Innehaltung aller anderen Versuchsbedingungen, eine bedeutend geringere, in manchen Fällen sogar eine verschwindend kleine. Es mussten hierbei also Nebenreactionen verlaufen, deren Charakter kennen zu lernen nicht gelang. Entweder

musste das Brom bei Gegenwart von Wasser oxydirend wirken, oder es konnte auch völlige Spaltung des Sulfopiperidids bezw. eines zuerst gebildeten bromirten Sulfopiperidids durch das mehrstündige Erhitzen mit der bromwasserstoffsauren Lösung eingetreten sein.

Zunächst wurde beobachtet, dass sich nach beendetem Bromiren in wässriger Lösung nach dem Entfernen des überschüssigen Broms und des gebildeten Tetrabromsulfopiperidids aus der bromwasserstoffsauren Lösung bei längerem Stehen in feinen Nadeln und sehr geringer Ausbeute ein Körper ausschied, (cf. Tabelle B, II), der zunächst für ein niedriger bromirtes Sulfopiperidid gehalten wurde. Derselbe war leicht in Alkohol löslich und zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol den Schmelzpunkt 147°, wobei er sich zersetzte. Eine qualitative Prüfung ergab die Anwesenheit von Schwefel.

Zwei Brombestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. 0,2535 gr Substanz gaben { 0,2925 gr Ag Br, 0,1244 gr Br.

II. 0,1654 gr Substanz gaben { 0,19159 gr Ag Br, 0,0815 gr Br.

Hieraus berechnen sich

Br. I. 49,07 %
II. 49,29 %,

ein Procentgehalt, der weder auf ein einfaches Substitutions- noch Spaltungsproduct stimmte. Die Reaction musste hier also einen complicirteren Verlauf genommen haben. Da für eine vollständige Analyse keine Substanz mehr zur Verfügung stand, derselbe Körper auch nicht wieder erhalten wurde, so musste man von der Identificirung desselben absehen.

Zur weiteren Verfolgung der beim Bromiren des Sulfopiperidids in wässriger Lösung verlaufenden Nebenreactionen wurden auf's Neue je 10 gr Sulfopiperidid in der Weise der Einwirkung von Brom ausgesetzt, dass die das Sulfopiperidid suspendirt enthaltende Lösung mit überschüssigem

Brom versetzt wurde. Nach dreitägigem Einwirken wurde von dem in geringer Menge gebildeten Tetrabromsulfopiperidid abfiltrirt. Aus dem Filtrat schied sich auch bei längerem Stehen nichts aus. Dasselbe wurde dann auf $^1/_3$ seines Volumens eingedampft. Aus dieser stark bromwasserstoffsauren Lösung schied sich nach einiger Zeit eine schmutziggraue Masse aus, die, aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 149—151°, wobei Zersetzung eintrat, lieferte. Eine qualitative Prüfung dieser Nadeln auf Schwefel und eine quantitative auf Stickstoff ergab die Abwesenheit dieser beiden Elemente (cf. Tabelle B, III).

Eine Analyse gab folgende Resultate:

0,2166 gr Substanz gaben: { 0,3340 gr Ag Br, 0,1421 gr Br.

0,1866 gr Substanz gaben { 0,0964 gr CO_2, 0,0263 gr C. { 0,0342 gr H_2O, 0,0038 gr H.

Hieraus berechneten sich

Br	65,14 %
C	14,09 %
H	2,03 %,

Verhältnisszahlen, mittels welcher es nicht möglich war, einen Schluss auf die Natur dieses Körpers zu ziehen.

Derselbe war löslich in viel heissem Wasser. Die wässrige Lösung röthete Lakmuspapier schwach. Mit Na OH auf etwa 30° erwärmt trat sofort Zersetzung ein.

Ausser diesen bei 149—151° schmelzenden Nadeln konnten aus dem Filtrat noch Spuren eines bei 227° schmelzenden Körpers (cf. Tabelle B, IV) isolirt werden, für dessen quantitative Bestimmung jedoch nicht genügend Substanz zur Verfügung stand.

C. Einwirkung von Bromdampf auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid.

Da die Einwirkung des Brom in flüssiger Form auf

das Sulfopiperidid bei Gegenwart von Wasser einen ziemlich complicirten Verlauf zu nehmen schien, und demgemäss der Mechanismus dieser Reaction auf diesem Wege nicht festzustellen war, so wurde in der Hoffnung, die eben erwähnten Reactionsproducte in etwas besserer Ausbeute zu erhalten, die Einwirkung von Bromdampf auf in Wasser suspendirtes Sulfopiperidid untersucht.

Zu diesem Zweck wurden 12 gr Sulfopiperidid in etwa 2 l Wasser suspendirt, das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt und mittels einer Saugpumpe durch den Kolben Bromdampf langsam hindurchgesogen. Nach kurzer Zeit fängt das Sulfopiperidid an, sich zusammenzuballen, und bleibt schliesslich auch bei wiederholtem Schütteln als eine zähe weisse Masse auf dem Boden des Kolbens liegen. Nachdem etwa 2 Stunden Bromdampf hindurchgeleitet ist, wird das Ganze abgekühlt und der Kuchen herausgenommen. Dieser erstarrte nach dem Behandeln mit Aether nach etwa 12 Stunden zu einer festen Masse, welche, aus wässrigem Alkohol oder Eisessig krystallisirt, kleine Krystalle vom Schmelzpunkt 132 -133° lieferte.

Dieselben blieben durch Kochen mit Salzsäure unverändert, mit Natronlauge trat unter Gelbfärbung Zersetzung ein. Mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht entstand eine plötzlich auftretende weinrote Färbung, die bei weiterem Erwärmen in ein schmutziges Braun überging.

Da eine qualitative Prüfung das Vorhandensein von Schwefel ergab, so musste, zumal sich von dem Tetrabromsubstitutionsproduct nichts gebildet hatte, die Reaction anders verlaufen sein, als bei der Einwirkung von flüssigem Brom.

Analyse:

S. 0,2472 gr Substanz gaben: { 0,1202 gr $BaSO_4$, 0,0165 gr S.

0,2436 gr Substanz gaben { 0,1181 gr $BaSO_4$, 0,0162 gr S.

Br. 0,2408 gr Substanz gaben { 0,2520 gr Ag Br. / 0,1072 gr Br.

0,2642 gr Substanz gaben { 0,2798 gr Ag Br. / 0,11906 gr Br.

C. H. 0,1866 gr Substanz gaben { 0,0964 gr CO_2, / 0,0263 gr C. / 0,0342 gr H_2O, / 0,0038 gr H.

N. 0,3900 gr Substanz gaben bei 752 mm B und 22° C 21,2 cc feuchten Stickstoff.

Gefunden:

	I.	II.
S	6,67 %	6,66 %
Br	44,51 %	45,06 %
N	6,09 %	—
C	14,09 %	—
H	2,03 %	—

Erwartet wurde nach Analogie des später zu beschreibenden Tetrachlorsulfopiperidon, welches durch Einwirkung von Chlor auf Sulfopiperidid entsteht, ein Tetrabromsulfopiperidon

$$SO_2 < \begin{matrix} N-(CH_2)_2-(CH\,Br)_2-CO \\ N-(CH_2)_2\quad\;(CH\,Br)_2\quad\;CO \end{matrix}$$

Dies verlangt aber:

S	5,55 %
Br	55,55 %
N	4,86 %
C	20,83 %
H	2,08 %.

Da nun für die gefundenen Werthe eine Formel, wenigstens eine in einem einfachen Zusammenhang mit der Reaction stehende, sich nicht aufstellen liess, so musste angenommen werden, dass die Bromirung nicht zu Ende erfolgt sei, dass vielmehr ein Gemisch verschieden hoch bromirter Producte vorlag. Es wurde deswegen das oben

erhaltene, bei 132—133° schmelzende Product auf's Neue unter denselben Bedingungen während 2 Stunden der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt. Die Masse ballte sich dabei nicht mehr zusammen, sondern bildete kleine krümelige Klumpen. Aus reinem Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Product nunmehr den festen Schmelzpunkt 162°, wobei es sich zugleich zersetzte. Es ist dies das

Tetrabromsulfopiperidon.

$$SO_2<\begin{matrix}N-(CH_2)_2-(CHBr)_2-CO\\ N-(CH_2)_2-(CHBr)_2-CO\end{matrix}$$

Dasselbe zeigte im Wesentlichen dieselben Reactionen, wie das bei 132° schmelzende unreine Product. Es wird durch Kochen mit conc. HCl nicht verändert, mit NaOH gekocht, zersetzte es sich unter Gelbfärbung und liefert beim Kochen mit Na_2CO_3 eine schön weinrote Färbung.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in Petroläther. Aus reinem Alkohol krystallisirt es in schön glänzenden Nadeln.

Analyse:

0,5085 gr Substanz gaben { 0,1893 gr $BaSO_4$, 0,0260 gr S.

0,3753 gr Substanz gaben { 0,1413 gr $BaSO_4$, 0,0194 gr S.

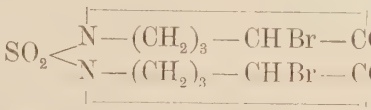
0,4075 gr Substanz gaben { 0,5286 gr AgBr, 0,2249 gr Br.

0,4497 gr Substanz gaben bei 756,5 mm B und 25° C 19,4 cc feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $SO_2<\begin{matrix}N-(CH_2)_2-(CHBr)_2-CO\\ N-(CH_2)_2-(CHBr)_2-CO\end{matrix}$	Gefunden: I.	II.
S	5,55 %	5,11 %	5,17 %
Br	55,55 %	55,19 %	
N	4,86 %	4,80 %.	

Dass auch in diesem Falle die Reaction keine ganz einfache ist, geht daraus hervor, dass bei einem neuen Versuch, das Tetrabromsulfopiperidon darzustellen, neben diesem ein Körper isolirt wurde, dem vielleicht die Constitution eines

Dibromsulfopiperidon



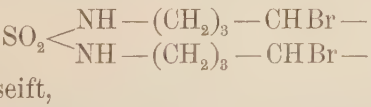
zuzuschreiben ist. Dasselbe wurde erhalten, indem 15 gr Sulfopiperidid nur etwa 30 Minuten unter Erwärmen der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt wurden. Der Hauptsache nach hatte sich wieder ein zäher Kuchen gebildet, zugleich schieden sich jedoch beim Erkalten aus der Lösung kleine glänzende Blättchen ab, welche bei längerem Bromiren früher nicht beobachtet waren. Die wässrige Lösung wurde daher, um diese Blättchen von dem Hauptproduct zu trennen, schnell filtrirt und die sich ausscheidenden Krystalle aus reinem Wasser umkrystallisirt. Man erhielt so glänzende kleine Blätter vom Schmelzpunkt 133°, die sich in Na OH lösten und Lacmus schwach röteten. In Folge dieses säureartigen Verhaltens wurde ein Versuch gemacht, den Körper titrimetrisch zu bestimmen.

Titration:

0,1562 gr Substanz verbrauchten zur Neutralisation 3,65 cc $^1/_5$ N. Na OH.

Nimmt man an, dass hier ein Körper von der Constitution eines Dibromsulfopiperidon vorlag, so konnten zwei Fälle bei der Titration eintreten:

1) das Piperidon wurde durch die Na OH zu der zweibasischen Säure



verseift,

2) das Piperidon spaltete bei der Behandlung mit Na OH 2 Mol. H Br ab.

In beiden Fällen berechnet sich zur Neutralisation der Säure ein Verbrauch von

3,44 cc $^1/_5$ N. Na OH.

Diese Bestimmung allein konnte natürlich nicht massgebend sein. Da andererseits aber nur eine ausserordentlich geringe Menge Substanz vorlag, musste man sich ausserdem auf 2 Brombestimmungen beschränken. Dieselben stimmten annähernd auf ein Dibromsulfopiperidon, während eine Sulfo-δ-amidodibromvaleriansäure einen um einige Procente geringeren Bromgehalt fordert.

Analyse:

I. 0,1388 gr Substanz gaben { 0,1292 gr Ag Br, 0,0549 gr Br.

II. 0,0910 gr Substanz gaben { 0,0846 gr Ag Br, 0,0360 gr Br.

Berechnet für	Gefunden:
$SO_2<\begin{matrix}N-(CH_2)_3-CHBr-CO\\N-(CH_2)_3-CHBr-CO\end{matrix}$	
Br 38,09 %	I. 39,55 %
	II. 39,56 %.

Ob auch hier ein Gemisch verschiedener Körper vorlag, oder ob der zu hoch gefundene Bromgehalt mit einer Verunreinigung des nur einmal umkrystallisirten Körpers zusammenhing, konnte nicht entschieden werden.

Spaltungsversuche des Tetrabromsulfopiperidids.

Wie oben gezeigt ist, wird das Sulfopiperidid durch Erhitzen mit HCl auf 200° glatt in Schwefelsäure und Piperidin gespalten. Der Gedanke, diese Spaltung auch am Tetrabromsulfopiperidid zu versuchen, lag daher ziemlich nahe, zumal man, falls die Spaltung in analoger Weise verlief, auf diesem Wege zu interessanten bromhaltigen Basen eventuell gelangen konnte.

5 gr Tetrabromsulfopiperidid wurden mit conc. HCl in einem Einschmelzrohr erhitzt. Eine Temperatur von

200° während einer Stunde hatte eine zu weit gehende Zersetzung zur Folge, indem der grösste Theil des eingeschlossenen Products verharzt war. Bei einer Temperatur von 130—140° während einer Stunde erhielt man eine klare, dunkel gefärbte Lösung, in welcher sich Schwefelsäure in reichlicher Menge nachweisen liess. Beim Erwärmen der Reactionsflüssigkeit mit NaOH machte sich ein intensiver, stark basischer Geruch bemerkbar. Es wurde deshalb die ganze Lösung mit NaOH übersättigt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es destillirten sofort, während sich im ganzen Zimmer der basische Geruch bemerkbar machte, Spuren einer weissen Substanz über, welche in Wasser ziemlich leicht, in HCl glatt löslich waren. Aus der salzsauren Lösung liessen sich dieselben durch Uebersättigen mit NaOH wieder abscheiden. Versuche, die Base in Form eines Salzes zu fassen, führten zu keinem Resultat.

Weil möglicher Weise die Zersetzung durch Erhitzen mit HCl schon eine zu tiefgehende gewesen war, wurde ein neuer Versuch gemacht, die Spaltung durch Ueberhitzen mit Wasser herbeizuführen.

Bei 140° war die Spaltung noch nicht eingetreten, bei etwas höherer Temperatur trat Bräunung ein. Nach einstündigem Erhitzen auf 190° war ein Theil des Rohrinhalts schon völlig schwarz geworden, während andererseits noch unzersetzte Substanz beobachtet werden konnte. Auch in diesem Falle wurde die Base mit Wasserdampf destillirt und zwar in eine mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllte Vorlage. Doch auch hier gelang es nicht, dieselbe als solche oder in Form eines Salzes zu isoliren.

Endlich wurde noch ein Spaltungsversuch des Tetrabromsulfopiperidids mit conc. Schwefelsäure gemacht.

Erwärmt man dasselbe mit conc. H_2SO_4, so findet klare Lösung statt. Die Lösung bräunt sich dann leicht und nimmt endlich bei stärkerem Erwärmen auf dem Sandbad eine hellgelbe Färbung an. Diese gelbe Lösung

wurde in Wasser eingetragen; sofort schieden sich in sehr geringer Ausbeute gelbe, voluminöse, auf dem Wasser schwimmende Flocken ab. Ob eine Spaltung des Tetrabromsulfopiperidids in der gewünschten Weise erfolgt war, und ob vielleicht die hierbei gebildete Base mit der überschüssigen Schwefelsäure eine Sulfosäure gebildet hatte — die gelben Flocken zeigten in der That das Verhalten einer solchen — war wegen zu geringer Ausbeute nicht zu entscheiden.

Die concentrirte Schwefelsäure wurde bei einigen weiteren Spaltungsversuchen durch eine verdünnte ersetzt, und zwar:

I. durch 1 Theil H_2SO_4 + 1 Theil H_2O
II. durch 2 Theile H_2SO_4 + 1 Theil H_2O
III. durch 95 Theile H_2SO_4 + 5 Theile H_2O.

Durch eine in dem Verhältniss I. und II. verdünnte Schwefelsäure fand überhaupt keine Einwirkung statt, es wurde vielmehr alles Tetrabromsulfopiperidid unverändert wieder gewonnen, beim Erwärmen mit einer nach III. verdünnten Schwefelsäure trat wie oben Lösung des angewandten Tetrabromproducts und Rothfärbung ein. Doch lieferte diese Portion beim Eintragen in Wasser eine noch geringere Menge des gelben Niederschlags als das mit concentrirter Schwefelsäure behandelte Tetrabromsulfopiperidid. Da auch aus den vom gelben Niederschlag befreiten schwefelsauren Lösungen kein wesentlicher Rückstand zu gewinnen war, so musste man annehmen, dass die concentrirte H_2SO_4 das Tetrabromsulfopiperidid grösstentheils völlig verbrannt hatte.

Tetrachlorsulfopiperidon.

$$SO_2 < \begin{matrix} N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO \\ N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO \end{matrix}$$

Die Einwirkung von Chlor auf das Sulfopiperidid führte nicht zu einem dem beschriebenen Tetrabrom-

substitutionsproduct analog gebildeten Körper, sondern zu dem Tetrachlorsulfopiperidon, eine Reaction, die wohl so zu erklären ist, dass, da das Chloriren in wässrigem Eisessig vorgenommen wurde, das Chlor zugleich substituirend und oxydirend wirkte.

In eine Lösung von 8 gr Sulfopiperidid in Eisessig wurde 6 Stunden hindurch ohne Abkühlen ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Nachdem das überschüssige Chlor durch einen Luftstrom verjagt war, wurde das Ganze mit Wasser ausgefällt. Hierbei schied sich neben einer geringen Menge öligen Products in guter Ausbeute ein fester weisser Körper ab, der sich leicht mechanisch von dem öligen Product trennen liess. Dass letzteres aus einem Gemisch verschiedener, niedriger chlorirter Körper bestand, geht daraus hervor, dass dasselbe, aufs Neue der Einwirkung von Chlor unterworfen, denselben festen weissen Körper wie oben lieferte. Dieser wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so das Tetrachlorsulfopiperidon in zarten weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 158 °.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. Zum Unterschiede vom Tetrabromsulfopiperidid ist es in warmer NaOH löslich.

Analyse:

0,2108 gr Substanz gaben { 0,1157 gr $BaSO_4$, 0,01588 gr S.

0,2004 gr Substanz gaben { 0,1132 gr $BaSo_4$, 0,0155 gr S.

0,1224 gr Substanz gaben { 0,1748 gr AgCl, 0,04324 gr Cl.

0,2237 gr Substanz gaben { 0,3204 gr AgCl, 0,0792 gr Cl.

0,1534 gr Substanz gaben { 0,2189 gr AgCl, 0,0542 gr Cl.

0,2090 gr Substanz gaben { 0,2426 gr CO_2, 0,06616 gr C.

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}0934 \text{ gr } H_2O, \\ 0{,}01037 \text{ gr H.} \end{array}\right.$$

0,3447 gr Substanz gaben bei 760 mm B und 16 ° C. 21,0 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet für: Gefunden:

$$SO_2\!<\!\begin{matrix} N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO \\ N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO \end{matrix}$$

		I.	II.	III.
S	8,04 %	7,53	7,73 %	
Cl	35,67 %	35,32	35,40	35,33 %
N	7,03 %	7,10 %		
C	30,15 %	31,62 %		
H	3,01 %	4,96 %.		

Es ist zu bemerken, dass bei der Verbrennung dieser Substanz wie auch der unten beschriebenen Sulfo-δ-Amidovaleriansäure in allen Analysen ein zu hoher Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt gefunden wurde. Derselbe erklärt sich durch die jedesmal stattgefundene Bildung von Stickoxyden, die zum Theil mit blossem Auge im Chlorcalciumrohr bemerkt werden konnten, zum Theil sich in der Kalilauge des Kaliapparats nachweisen liessen. Es war nicht möglich, eine völlige Reduction derselben, auch bei einer Vorlage von 3 reducirten Kupfer-Spiralen, herbeizuführen. Diese die Analyse beeinträchtigende Bildung von Stickoxyden ist bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger organischer Substanzen schon öfter beobachtet worden.

Bei einem Versuch, das Tetrachlorsulfopiperidon zu titriren, zeigte es sich, dass die alkoholisch-wässrige Lösung desselben Lakmus nicht rötete.

Eine titrimetrische Bestimmung war nun noch in der Weise denkbar, dass durch Erwärmen mit titrirter NaOH eine Spaltung des Piperidons herbeigeführt wurde und dann durch Zurücktitriren mit N-Oxalsäure die Menge

NaOH bestimmt wurde, welche durch die bei der Spaltung frei gewordene Säure gesättigt war.

Titration:

0,2064 gr des Piperidons wurden in wässrigem Alkohol gelöst und mit etwas Lakmus und 40 cc $^1/_5$ N. NaOH versetzt. Nach einigem Kochen wurde mit $^1/_5$ N-Oxalsäure zurücktitrirt.

Verbraucht 15,5 cc $^1/_5$ N. NaOH,

um die bei der Spaltung frei gewordene Säure zu neutralisiren. Da sich bei einer probeweisen Spaltung mit NaOH sowohl H_2SO_4 wie HCl im Spaltungsproduct nachweisen liess, so war nicht nur die SO_2-Gruppe, sondern auch HCl aus dem Kern abgespalten. Es kann nun 1 Molekül

$$SO_2<\begin{matrix}N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO\\N-(CH_2)_2-(CHCl)_2-CO\end{matrix}$$

abgeben:

4 Mol. HCl + 1 Mol. H_2SO_4

und berechnen sich zur Sättigung für 5 Moleküle Säure:

15,5 cc N—NaOH,

eine Zahl, welche wegen ihrer Uebereinstimmung mit der bei der Ausführung der Titration gefundenen Zahl es höchst wahrscheinlich macht, dass die Spaltung wirklich in der angenommenen Weise erfolgte.

Eine Oxydation des Sulfopiperidids lieferte die

Sulfo-δ-amidovaleriansäure

$$SO_2<\begin{matrix}NH-(CH_2)_4-COOH\\NH-(CH_2)_4-COOH\end{matrix}$$

Durch directe Oxydation des Piperidins ist es unter geeigneten Bedingungen gelungen, diesen hydrirten Abkömmling des Pyridins in seine Stammsubstanz zurückzuverwandeln.

So oxydirte W. Königs[1] das Piperidin durch Er-

[1] Ber. 12, 2341.

hitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° zu Pyridin. Schotten[1] erhielt durch Einwirkung von Brom auf trocknes salzsaures Piperidin bei einer Temperatur von 180° Dibrompyridin $C_5H_3Br_2N$.

Wenn eine directe Oxydation des Piperidins nach diesen Angaben nur schwierig und in geringer Ausbeute möglich war, so lassen sich, wie Schotten gezeigt hat, die 3 Imidbasen Piperidin, Coniin und Tetrahydrochinolin, deren Imidwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt war, bedeutend leichter oxydiren. Als Oxydationsproducte entstehen hier jedoch keine Pyridin- und Chinolinderivate, sondern es erfolgt in beiden Fällen eine Zerreissung des Pyridinringes unter Bildung substituirter nicht ringförmig angeordneter Säuren.

So oxydirte Schotten[2] das Benzoylpiperidin in der Wärme mit Permanganat zur Benzoylhomopiperidinsäure $C_5H_{10}O_2NCO.C_6H_5$, eine Säure, von welcher er später ihren Charakter als Amidosäure nachwies, indem er ihre Constitution als Benzoyl-δ-amidovaleriansäure

$$NH<\begin{matrix}C_6H_5.CO\\CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH\end{matrix}$$

nachwies.

Einen analogen Verlauf nahm die Oxydation des Benzolsulfopiperidin $C_6H_5SO_2NC_5H_{10}$ zur Benzolsulfon-δ-amidovaleriansäure $C_6H_5SO_2NC_5H_9O_2$, welche von Schlömann[3] ausgeführt wurde.

Schotten[4] und Baum oxydirten das Benzoylconiin zur Benzoylhomoconiinsäure, einer Säure, aus welcher Baum[5] durch Abspaltung des Benzoylradicals die Homo-

[1] Ber. 15, 427.
[2] Ber. 17, 2545, 21, 2238.
[3] Ber. 24, 3687.
[4] Ber. 17, 2548.
[5] Inaug.-Dissert. Freiburg 1886.

coniinsäure $C_7H_7NO_2$ darstellte, welcher die Constitution einer δ-Amidopropylvaleriansäure

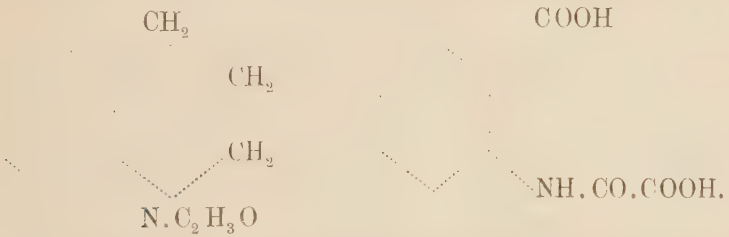
$$\begin{matrix}NH_2\\C_3H_7\end{matrix}\!\!<\!CH-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$$

beizulegen ist.

Den Versuch, ein durch ein Säureradical im Imidkern substituirtes Tetrahydrochinolin zu oxydiren, machten zuerst Hofmann[1] und Königs, indem sie Acetyltetrahydrochinolin $C_9H_{10}N.C_2H_3O$ mit kalter verdünnter Permanganatlösung behandelten. Sie erhielten dabei Oxalylanthranilsäure,

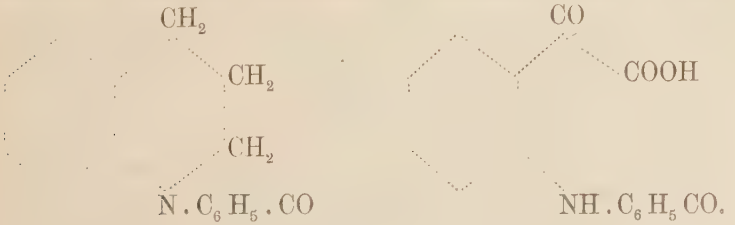
$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}NH.CO.COOH\\COOH\end{matrix}$$

indem der Hydropyridinkern in folgender Weise gespalten und oxydirt war:



Die Sprengung des Ringes erfolgt also zwischen 2 Kohlenstoffatomen. Zugleich wird die Acetylgruppe abgespalten.

Das Benzoyltetrahydrochinolin wurde von Schotten[2] leicht und in guter Ausbeute durch Oxydation mittels Permanganat in der Siedehitze in Benzoylisatinsäure übergeführt, indem die Oxydation in folgender Weise verlief:



[1] Ber. 16, 734.

[2] Ber. 24, 772.

Unter Zerreissung des Ringes war ein Kohlenstoffatom abgesprengt worden. Der Ring schliesst sich hier leicht wieder, indem die Benzoylisatinsäure in Folge von Anhydridbildung in ihr Lactam, das Benzoylisatin

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}C(O).C_6H_5.CO)$$

übergeht.

Die Oxydation des Sulfopiperidids wurde unabhängig von diesen Untersuchungen, welche erst später bekannt wurden, ausgeführt. Die so erhaltene Sulfo-δ-amidovaleriansäure $\left[\text{Derivat des Sulfamids } SO_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right]$ ist der erste Repräsentant einer Classe von Säuren, die eventuell durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amidofettsäuren bezw. Derivate derselben erhalten werden können.

Für die Oxydation des Sulfopiperidids wurden 6 gr mit 3 l Wasser auf dem Wasserbade auf 50—60° erwärmt und mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge (12,5 gr) Permanganat unter häufigem Umschütteln allmählich versetzt. Das Eintragen des Permanganats nahm etwa 20 Stunden in Anspruch. Durch schnelleres Eintragen wird die Ausbeute ziemlich beeinträchtigt. In der Kälte findet die Oxydation nicht statt. Aus der von den Manganoxyden filtrirten klaren Lösung wurde beim Eindampfen das leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Kalisalz der Sulfo-δ-amidovaleriansäure erhalten, aus dessen wässriger Lösung durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden wurde. Es ist rathsam, zum Freimachen der Säure nur soviel Salzsäure anzuwenden, dass die Lösung schwach sauer reagirt, da beim Eindampfen mit einem zu grossen Ueberschuss an Salzsäure leicht Zersetzung der Sulfo-δ-amidovaleriansäure stattfindet.

Man erhielt so aus der schwach salzsauren Lösung die freie Säure in einer Ausbeute, die in den günstigsten Fällen 60% der Theorie betrug.

Aus Wasser umkrystallisirt bildet die Säure kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 165 °.

Die Oxydation war also, indem die Aufspaltung der Piperidinkerne am Stickstoff erfolgte, nach folgender Gleichung verlaufen:

$$SO_2 < \begin{matrix} N.C_5H_{10} \\ N.C_5H_{10} \end{matrix} + 4O = SO_2 < \begin{matrix} NH & CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ NH & CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2 \quad COOH \end{matrix}$$

Als zweibasische Säure treibt die Sulfo-δ-amidovaleriansäure aus einer Lösung von Na_2CO_3 Kohlensäure aus.

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Da die wässrige Lösung derselben Lakmus stark rötete, so wurde mit gutem Erfolg eine Titration der Säure versucht.

Titration:

Angewendet 0,2110 gr Säure.
Verbraucht zur Neutralisation 7,05 cc $^1/_5$ N — NaOH.

Berechnet für

$$SO_2 < \begin{matrix} NH-(CH_2)_4-COOH \\ NH-(CH_2)_4-COOH \end{matrix}$$ 7,10 cc $^1/_5$ N — NaOH.

Analyse:

0,2608 gr Substanz gaben { 0,1972 gr $BaSO_4$, 0,02708 gr S.

0,2373 gr Substanz gaben { 0,1728 gr $BaSO_4$, 0,0238 gr S.

0,2043 gr Substanz gaben { 0,1554 gr $BaSO_4$, 0,02134 gr S.

0,1846 gr Substanz gaben { 0,2842 gr CO_2, 0,0775 gr C. { 0,1189 gr H_2O, 0,0132 gr H.

0,2374 gr Substanz gaben bei 759 mm B und 18 ° C. 19,6 cc feuchten Stickstoff.

$SO_2 < \begin{matrix} NH-(CH_2)_4-COOH \\ NH-(CH_2)_4-COOH \end{matrix}$

	Berechnet für	Gefunden:		
		I.	II.	III.
S	10,81 %	10,35	10,03	10,44 %
C	40,54 %	41,98 %		
H	6,75 %	7,15 %		
N	9,45 %	9,52 %.		

Die Spaltung der Sulfo-δ-amidovaleriansäure mit conc. HCl tritt leichter als die des Sulfopiperidid schon bei 100° ein. Man erhält in dem Rohr eine wasserhelle klare Lösung. Während sich Schwefelsäure in der Lösung reichlich nachweisen liess, konnte mit Nesslers Reagens Ammoniak in derselben nicht nachgewiesen werden, so dass die Vermuthung, der Stickstoff werde bei der Aufspaltung an dem Fettsäurerest bleiben, bestätigt wurde. Die saure Lösung musste demnach das salzsaure Salz der freien δ-Amidovaleriansäure enthalten. Da der Isolirung der letzteren wegen der grossen Menge überschüssiger Salzsäure sich Schwierigkeiten entgegenstellten, so wurde eine weitere Spaltung mit Wasser allein versucht. Dieselbe trat bei 120° noch nicht ein, erhitzte man dagegen während $1^1/_2$ Stunden auf 160°, so war die Spaltung eine vollständige. Da sich jedoch auch hier die Gegenwart der abgespaltenen Schwefelsäure als störend erwies, so wurde endlich folgender Weg eingeschlagen:

Eine abgewogene Menge der Säure wurde gespalten, die Lösung mit einer Quantität frisch bereiteten und titrirten Barytwassers versetzt, welche äquivalent war der bei der Spaltung der angewandten Säure abgespaltenen Schwefelsäuremenge. Aus dem klaren Filtrat erhielt man so, allerdings in ziemlich geringer Ausbeute, die von Schotten[1] beschriebene freie δ-Amidovaleriansäure $NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$. Sie ist an feuchter Luft nicht beständig, ist schwer in Alkohol löslich, un-

[1] Ber. 21, 2240.

löslich in Aether und lässt sich aus einer alkoholischen Lösung durch Aether also ausfällen.

Sulfo-δ-amidovaleriansaures Baryum,

$$SO_2<\begin{matrix}NH-[CH_2]_4-COO\\NH-[CH_2]_4-COO\end{matrix}>Ba + {}^1/_2\,H_2O,$$

erhält man, indem man eine wässrige Lösung der Säure mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt, den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure als kohlensauren Baryt niederschlägt, die überschüssige Kohlensäure durch Kochen entfernt und vom $BaCO_3$ abfiltrirt. Das Baryumsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da es in jedem Verhältniss in Wasser löslich war. Es wurde beim Eindampfen der Lösung als eine weisse krümelige Masse vom Schmelzpunkt 246° erhalten.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes:

0,3805 gr Substanz gaben { 0,2048 gr $BaSO_4$, 0,1204 gr Ba.

Berechnet für $SO_2<\begin{matrix}NH-(CH_2)_4-COO\\NH-(CH_2)_4-COO\end{matrix}>Ba$		Gefunden:
Ba	31,78 %	31,64 %.

Wasserbestimmung:

Angewandt: 0,1743 gr.

Gewichts-Verlust nach dem Trocknen: 0,0035 gr.

Berechnet für ½ Mol. H_2O:	Gefunden:
2,04 %	2,002 %.

Sulfo-δ-amidovaleriansaures Kupfer.

$$SO_2<\begin{matrix}NH-[CH_2]_4-COO\\NH-[CH_2]_4-COO\end{matrix}>Cu + {}^1/_2\,H_2O.$$

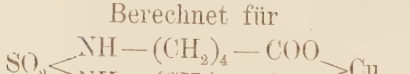
Eine abgewogene Menge (1 gr) der Säure wurde mit der berechneten Menge titrirter Natronlauge genau neutralisirt und das nunmehr in der Lösung befindliche Natronsalz der Säure mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat versetzt, worauf sofort das Kupfersalz der Säure als ein blau-grüner Niederschlag ausfiel. Dasselbe ist völlig unlöslich in Wasser und den meisten gebräuchlichen

Lösungsmitteln. Da ein Umkrystallisiren also nicht möglich war, so wurde zwecks Reinigung des Salzes der Niederschlag abgesogen, wieder mit reinem Wasser aufgenommen und zur Entfernung etwa gebildeten $Cu(OH)_2$ mit einer wässrigen Lösung der Säure versetzt, bis das Ganze schwach sauer reagirte. Nachdem dies dann einige Zeit auf dem Wasserbad digerirt war, wurde das Salz abgesogen, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schmelzpunkt 232°.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes:

0,3382 gr Substanz gaben { 0,0762 gr CuO, 0,06082 gr Cu.

0,2928 gr Substanz gaben { 0,0652 gr CuO, 0,05204 gr Cu.



	Berechnet für	Gefunden:	
		I.	II.
Cu	17,71 %	17,98	17,77 %.

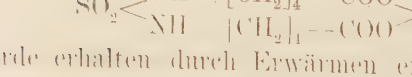
Wasserbestimmung:

Angewandt: 0,3484 gr.

Gewichts-Verlust nach dem Trocknen: 0,0102 gr.

Berechnet für ½ Mol. H_2O:	Gefunden:
2,45 %	2,92 %.

Sulfo-δ-amidovaleriansaures Blei,



wurde erhalten durch Erwärmen einer wässrigen Lösung der Säure mit einem Brei von fein mit Wasser angeriebenem kohlensauren Blei. Aus der von letzterem abfiltrirten heissen Lösung krystallisirt das Bleisalz in glänzenden weissen Blättern vom Schmelzpunkt 198°. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

Analyse des bei 120° getrockneten Salzes:

0,2156 gr Substanz gaben { 0,1302 gr $PbSO_4$, 0,08894 gr Pb.

Berechnet für Gefunden:

$$SO_2<\begin{matrix}NH-(CH_2)_4-COO\\NH-(CH_2)_4-COO\end{matrix}>Pb$$

Pb 41,31 % 41,25 %.

Wasserbestimmung:

Angewandt: 0,2198 gr.

Gewichts-Verlust nach dem Trocknen: 0,0042 gr.

Angewandt: 0,3165 gr.

Gewichts-Verlust nach dem Trocknen: 0,0062 gr.

Berechnet für ½ Mol. H_2O: Gefunden:

1,76 % 1,91 1,95 %.

Sulfo-δ-amidovaleriansäuremethylester.

$$SO_2<\begin{matrix}NH-[CH_2]_4-CO.OCH_3\\NH-[CH_2]_4-CO.OCH_3.\end{matrix}$$

Die Esterificirung erfolgte glatt, indem in eine Lösung mehrerer Gramm der Säure in Methylalkohol gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung eingeleitet wurde. Nachdem die Lösung noch einen Tag verschlossen gestanden hatte, wurde der Methylalkohol abdestillirt, bis eine Probe des Rückstandes, in Wasser eingetragen, krystallinisch erstarrte. Beim Abkühlen erstarrte dann die ganze Masse zu einem blättrigen Krystallbrei. Der Ester lässt sich gut aus wässrigem Alkohol oder durch Ueberschichten seiner alkoholischen Lösung mit Petroläther umkrystallisiren. Man erhält ihn so in Form sehr grosser glänzender Blätter vom Schmelzpunkt 81–82°. Er ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether, fast unlöslich in Petroläther. Durch NaOH wird er in der Kälte, durch Na_2CO_3 in der Wärme, endlich auch durch Kochen mit Wasser verseift.

Ein Theil des Esters wurde mit schwach salzsaurem Wasser verseift und lieferte so die bei 165° schmelzende Sulfo-δ-amidovaleriansäure.

Analyse:

0,2366 gr Substanz gaben bei 766 mm B und 23 ° C. 18,4 cc feuchten Stickstoff.

0,1920 gr Substanz gaben bei 765 mm B und 23 ° C. 15,0 cc feuchten Stickstoff.

0,1765 gr Substanz gaben bei 752 mm B und 22 ° C. 14,0 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet für	Gefunden:
$SO_2<^{NH-(CH_2)_4-CO.OCH_3}_{NH-(CH_2)_4-CO.OCH_3}$.	
N 8,61 %	8,83 %
	8,86 %
	8,88 %.

Sulfo-δ-amidovaleriansäureäthylester.

$$SO_2<^{NH-[CH_2]_4-CO.OC_2H_5}_{NH-[CH_2]_4-CO.OC_2H_5}.$$

Der Aethylester wurde, wie der Methylester, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Säure in Aethylalkohol dargestellt. Derselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Blättern und zeigt, was die Löslichkeitsverhältnisse und Verseifbarkeit betrifft, analoges Verhalten wie der Methylester.

Der Schmelzpunkt beträgt 69 °.

Mit dem Ester wurden folgende Identitätsreactionen angestellt:

1) Ein Theil des Esters wurde mit HCl verseift und aus dem Filtrat die bei 165 ° schmelzende Säure isolirt.

2) Ein Theil des Esters wurde mit wässriger Na OH verseift und mit der Lösung die Jodoformreaction angestellt. Das Eintreten der letzteren bewies, dass hier der Aethylester vorlag.

Analyse:

0,1334 g Substanz gaben bei 768 mm B. und 23 ° C. 8,8 cc feuchten Stickstoff.

	Berechnet für:	Gefunden:
$SO_2<^{NH-[CH_2]_4-CO.OC_2H_5}_{NH-[CH_2]_4-CO.OC_2H_5}$		
N	7,95 %.	7,51 %.

Das

Sulfo-δ-amidovaleriansäureamid

$$SO_2<^{NH-[CH_2]_4-CO.NH_2}_{NH-[CH_2]_4-CO.NH_2}$$

darzustellen ist nicht gelungen.

2 gr des Methylesters wurden mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschuss in einem verschlossenen Gefäss 24 Stunden aufbewahrt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols erhielt man ein bei 79—80 ° schmelzendes, in Blättern krystallisirendes Product, welches sich durch eine Stickstoffbestimmung als unveränderter Methylester erwies.

Es wurde nun der Ester mit alkoholischem Ammoniak auf 100 ° erhitzt. Auch hier wurde unveränderter Methylester, wie der Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung ergab, wieder gewonnen. Da endlich auch ein Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak auf 150 ° nicht zu dem gewünschten Ziele führte, musste man annehmen, dass die Bildung des Amids auf diesem Wege überhaupt nicht erfolgte.

Sulfo-δ-amidovaleriansäureanhydrid.

(Sulfopiperidon).

$$SO_2<^{N-[CH_2]_4-CO}_{N-[CH_2]_4-CO.}$$

Das Anhydrid erhält man, indem man 2 gr der Säure mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss etwa 20 Minuten

auf dem Sandbade zu gelindem Sieden erhitzt. Es trat völlige Lösung der Säure und nach 20 Minuten leichte Bräunung der ganzen Flüssigkeit ein. Jetzt wurde das Kochen unterbrochen und die wenig gefärbte Lösung in Wasser eingetragen, aus dem das Anhydrid sich nach einiger Zeit abschied. Zwecks Reinigung wurde dasselbe dann aus Aether, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhielt es so in Form schöner, lichtbrechender Prismen vom Schmelzpunkt 141 °.

Das Anhydrid ist sehr leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich. Durch Kochen mit Natronlauge, nicht mit Wasser, wird es in die Säure übergeführt.

Analyse:

0,2885 gr Substanz gaben bei 747 mm B. und 24 ° C. 29,4 cc feuchten Stickstoff.

	Berechnet für:	Gefunden:
$SO_2<^{N-(CH_2)_4-CO}_{N-(CH_2)_4-CO}$		
N	10,80 %.	11,22 %.

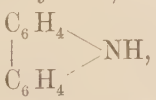
Da das oben beschriebene Tetrachlorsulfopiperidon ein einfaches Substitutionsproduct dieses Sulfo-δ-amidovaleriansäureanhydrids darstellt, so lag es nahe, den Versuch zu machen, auf experimentellem Wege die Verwandtschaft dieser beiden Substanzen nachzuweisen. Es sollte daher versucht werden, durch Chloriren des Sulfopiperidons das Tetrachlorsulfopiperidon zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden einige Gramm des Anhydrids in Eisessig gelöst und unter denselben Bedingungen, wie früher das Sulfopiperidid, also in der Kälte, chlorirt. In diesem Falle war auch nach 3stündigem Chloriren eine Einwirkung des Chlor auf das Anhydrid nicht nachzuweisen, denn man konnte aus der Lösung das Anhydrid unverändert wieder gewinnen. Ein neuer Versuch wurde in der Weise modificirt, dass in der Wärme chlorirt wurde. Nach 2 Stunden wurde unterbrochen und das

überschüssige Chlor verjagt. Es konnte aber aus der essigsauren Lösung durch Eintragen in Wasser nichts ausgefällt werden. Erst aus der etwa auf die Hälfte eingedampften Flüssigkeit erhielt man eine krystallinische Ausscheidung vom Schmelzpunkt 159—160°, in welcher jedoch Chlor nicht nachzuweisen war. Da dies Product einen sauren Charakter zeigte — es löste sich in Alkalien, auch in Wasser, rötete Lakmus etc. — so konnte hier nur die Sulfo-δ-amidovaleriansäure selbst vorliegen, eine Vermuthung, die sich durch die Ueberführbarkeit derselben in ihr Kupfersalz, sowie durch Schmelzpunkt und Reactionen bestätigte.

Ob die Säure aus dem Anhydrid schon beim Chloriren, d. h. durch das Erhitzen der essigsauren Lösung — der Eisessig war nicht wasserfrei —, oder erst beim Concentriren der in Wasser eingetragenen essigsauren Lösung entstanden, konnte nicht entschieden werden.

II. Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Carbazol.

Das Carbozol, Diphenylimin,



wird durch die Einwirkung des Sulfurylchlorid nur chlorirt. Es ist wenigstens nicht gelungen, andere als Chlorsubstitutionsproducte zu isoliren.

Monochlorcarbazol.

$C_{12}H_8NCl$.

In der Hoffnung, es werde eine Einwirkung des SO_2Cl_2 auf das Carbazol analog der Bildung des Sulfopiperidid in der Weise stattfinden, dass je 2 Imidwasserstoffatome durch die SO_2-Gruppe ersetzt würden nach der Gleichung:

$$SO_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2 \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} NH = SO_2 \begin{matrix} NC_{12}H_8 \\ NC_{12}H_8 \end{matrix} + 2\,HCl$$

liess man die hierfür berechneten äquivalenten Mengen auf einander einwirken.

5 gr Carbazol wurden unter Erwärmen völlig in wasserfreiem Benzol gelöst und dann in einer Portion mit 2 gr SO_2Cl_2 in Benzol versetzt. Die Lösung färbte sich sofort gelb, zugleich trat eine stürmische Entwicklung von SO_2 auf. Nachdem das Ganze noch einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt war, wurde die Hälfte des Benzol abdestillirt. Aus dem erkaltenden Rest krystallisirten jetzt in guter Ausbeute Krystalle aus, welche nach dem Waschen mit kaltem Benzol und Umkrystallisiren aus wässrigem Alkokol schön glänzende, bläulich schimmernde Blättchen von Monochlorcarbazol lieferten, welches rein den Schmelzpunkt 188—189° zeigt.

Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Wasser.

Analyse:

0,0934 gr Substanz gaben { 0,0673 gr AgCl. / 0,01657 gr Cl.

Berechnet für $C_{12}H_8NCl$:	Gefunden:
Cl 17.61%	17.74 „

Dichlorcarbazol,

$C_{12}H_7NCl_2$,

wurde erhalten, indem 6 gr Carbazol in wasserfreiem Aether suspendirt wurden und unter Erwärmen auf dem Wasserbad so lange Sulfurylchlorid in kleinen Portionen eingetragen wurde, bis das ganze Carbazol gelöst war. Es waren hierzu etwa 10 gr SO_2Cl_2 erforderlich. Die klare gelbe Lösung wurde dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad rückfliessend erwärmt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten des Aethers eine gelbe schmierige Masse, welche nach vorsichtigem Waschen mit

wenig Alkohol einen rein weissen Rückstand gab. Derselbe lieferte, aus Alkohol umkrystallisirt, das Dichlorcarbazol in gut ausgebildeten derben Krystallen vom Schmelzpunkt 203°.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Analyse:

0,3274 gr Substanz gaben { 0,3996 gr Ag Cl, 0,09885 gr Cl.

Berechnet für $C_{12}H_7NCl_2$:	Gefunden:
Cl 30,08 %	30,19 %.

Pentachlorcarbazol.

$C_{12}H_4NCl_5$.

Zwecks Gewinnung höher chlorirter Producte, eventuell eines Trichlorcarbazol, wurden 3 gr Carbazol (1 Mol.) mit 7,5 gr SO_2Cl_2 (3 Mol.) in einem Einschmelzrohr eingeschlossen. Die Einwirkung des unverdünnten SO_2Cl_2 war jedoch eine so heftige auf das Carbazol, dass dasselbe grösstentheils unter Schwärzung der ganzen Masse zerstört wurde. Es wurde daher als Ausgangsmaterial für ein höheres Chlorsubstitutionsproduct das beständige Dichlorcarbazol gewählt.

4 gr Dichlorcarbazol wurden mit viel überschüssigem SO_2Cl_2 am Rückflusskühler erhitzt, wobei bald eine lebhafte Gasentwicklung eintrat. Eine nach einstündigem Erhitzen herausgenommene Probe ergab zum grössten Theil unverändertes Dichlorcarbazol, desgleichen eine Probe nach dreistündigem Erhitzen. Bei fortgesetztem Erwärmen bräunte sich die Flüssigkeit, zugleich ging das Dichlorcarbazol in Lösung. Da eine Schwärzung nicht eintrat, so wurde das Ganze mehrere Tage am Rückflusskühler gekocht, wobei allmählich eine immer mehr zunehmende Ausscheidung aus dem SO_2Cl_2 sich bemerkbar machte. Aus dieser schwach gelblich gefärbten Masse, welche kein einheitliches Reactionsproduct darstellte, wurde das Pentachlorcarbazol gewonnen, indem die nicht krystallisirte

krümelige Masse fein zerrieben und zweimal aus Benzol abgeschieden wurde.

Das Product wurde dann getrocknet und mit Aether, welcher den grössten Theil löste, ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende nicht krystallisirte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht. Aus dieser alkoholischen Lösung konnte man durch Zusatz von Wasser das Pentachlorcarbazol ziemlich rein abscheiden. Dasselbe ist schwer krystallisirbar. Man erhält es aus reinem Alkohol beim Verdunsten desselben in mikroskopisch feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 183 °.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Analyse:

0,1714 gr Substanz gaben { 0,3560 gr Ag Cl, 0,08807 gr Cl.

0,0718 gr Substanz gaben { 0,1520 gr Ag Cl, 0,0376 gr Cl.

0,2263 gr Substanz gaben bei 761 mm B. und 28 ° C. 8,4 cc feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_4NCl_5$:		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	52,12 %	51,38 %	52,36 %
N	4,12 %	4,08 %.	

III. Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Succinimid.

Succinimid wurde durch Sulfurylchlorid beim Siedepunkt des letzteren nicht verändert. Es wurden deshalb 8 gr Succinimid mit Sulfurylchlorid im Ueberschuss in einem Einschmelzrohr 2 Stunden auf 100 ° erhitzt. Hier hatte eine chlorirende Wirkung stattgefunden, da beim Oeffnen des Rohres ein starker Ueberdruck von schwefliger Säure entwich. Das Reactionsproduct wurde in einem Kölbchen zur Entfernung des überschüssigen Sulfurylchlorid der Destillation zuletzt im Kohlensäurestrom unterworfen, bis eine plötzliche Bräunung der zähflüssig

werdenden Masse eintrat. Beim Behandeln dieses Syrups mit Aether wurde derselbe fest. Die gelblich gefärbte krümelige Masse war in Alkohol und Wasser leicht, in Aether weniger leicht löslich. Aus Aether krystallisirt lieferte sie ziemlich grosse tafelförmige Krystalle von nicht constantem Schmelzpunkt.

Analyse:

0,1344 gr Substanz gaben { 0,0650 gr AgCl, 0,01608 gr Cl.

0,1378 gr Substanz gaben bei 760 mm B. und 21° C. 15,6 cc feuchten Stickstoff.

Schwefel enthielt der Körper nicht.

Hieraus berechneten sich:

Cl 11,96 %
N 12,88 %.

Nun verlangt ein einfach gechlortes Succinimid

Cl 26,59 %
N 10,49 %.

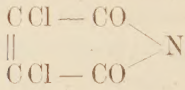
Der Körper konnte also kein einfaches Substitutionsproduct des Succinimid sein. Da auch hier ein Gemisch verschieden hoch chlorirter Producte vorliegen konnte, so wurden, da ja eine chlorirende Wirkung schon constatirt war, folgende neue Versuche angestellt:

I. 12 gr Succinimid wurden mit SO_2Cl_2 im Ueberschuss 3 Stunden auf 100° erhitzt.

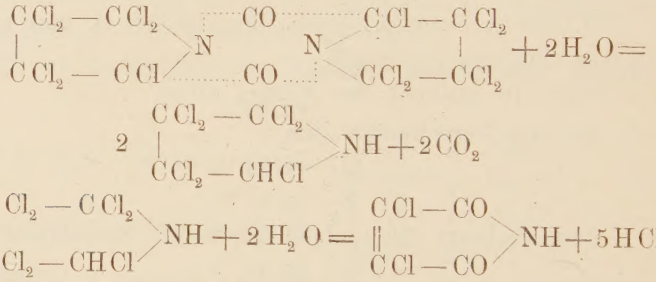
II. 12 gr Succinimid wurden mit SO_2Cl_2 im Ueberschuss 3 Stunden auf 120° erhitzt.

Während Versuch II. kein Resultat ergab, da starke Schwärzung der Reactionsmasse eingetreten war, hatten sich aus der völlig klar gebliebenen Lösung des 3 Stunden auf 100° C. erhitzten Einschmelzrohres (Versuch I.) lange Nadeln ausgeschieden. Beim Oeffnen auch dieses Rohres entwich ein starker Ueberdruck an SO_2; zugleich trübte sich die ganze Flüssigkeit und erstarrte bald zu einer festen Krystallmasse, dem

Dichlormaleïnsäureimid.



Dasselbe wurde zuerst von Ciamician[1] und Silber dargestellt. Sie erhielten dasselbe aus dem Octochlorid des Perchlorpyrocolls durch Erhitzen mit Eisessig und Wasser unter Kohlensäure- und Salzsäureentwicklung nach den Gleichungen:



sowie durch 20stündiges Chloriren von Succinimid bei 160°.

Das Dichlormaleïnsäureimid ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus Wasser krystallisirt es in ausserordentlich langen Nadeln vom Schmelzpunkt 179°. Es liefert mit Silberlösung ein Silbersalz, mit ammoniakalischer Silberlösung eine Argentammoniumverbindung und spaltet beim Erwärmen mit NaOH Ammoniak ab unter Bildung der freien Dichlormaleïnsäure.

Die oben erwähnte, durch 3stündiges Erhitzen des Succinimid mit SO_2Cl_2 auf 100° erhaltene Krystallmasse wurde durch Destillation vom überschüssigen Sulfurylchlorid befreit. Krystallisationen aus Aether und Chloroform lieferten schlecht ausgebildete schmierige Krystalle. Eine weitere Krystallisation aus Wasser gab 4—5 cm lange Nadeln vom Schmelzpunkt 178°. Die Bildung aus Succinimid sowie der mit dem Dichlormaleïnsäureimid übereinstimmende Schmelzpunkt legten die Vermuthung

[1] Ber. 16, 2393; 22, 33; 22, 2490.

nahe, das die Reactionsproducte aus Succinimid und Sulfurylchlorid identisch seien mit dem Dichlormaleïnsäureimid Ciamicians.

Eine Analyse sowie verschiedene Reactionen bestätigten diese Vermutung.

Beim Erwärmen mit NaOH entwickelten die Krystalle Ammoniak, indem sie nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O = NH_3 + \begin{matrix} CCl-COOH \\ \| \\ CCl-COOH \end{matrix}$$

in Ammoniak und freie Dichlormaleïnsäure zerfielen.

Mit ammoniakalischer Silberlösung erhielt man sofort einen weissen Niederschlag der Argentammoniumverbindung des Dichlormaleïnsäureimids

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!NNH_3Ag$$

mit Silberlösung erst nach einiger Zeit das in feinen Nadeln krystallisirende Silbersalz

$$\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!NAg.$$

Analyse:

0,2695 gr Substanz gaben { 0,4641 gr AgCl, 0,1148 gr Cl.

0,2998 gr Substanz gaben { 0,5156 gr AgCl, 0,1275 gr Cl.

	Berechnet für: $\begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$	Gefunden: I.	II.
Cl	42,77 %	42,77 %	42,53 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Michaelis für das mir stets entgegengebrachte Interesse sowie Herrn Professor Dr. Töhl für die vielfachen Anregungen und Unterstützungen bei vorstehender Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.